

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-315241

(43)Date of publication of application : 26.11.1993

(51)Int.Cl.

H01L 21/027

G03F 7/30

H01L 21/304

(21)Application number : 04-146874

(71)Applicant : SOLTEC:KK

(22)Date of filing : 13.05.1992

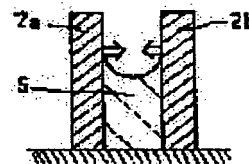
(72)Inventor : TANAKA TOSHIHIKO  
TOKAWA IWAU  
MORIGAMI MITSUAKI

## (54) FORMATION METHOD OF RESIST PATTERN

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To effectively prevent resist patterns from falling by a method wherein, when the resist patterns are formed, especially when dense and fine resist patterns or high-aspect resist patterns are former, a rinsing liquid is set to a critical state and allowed to evaporate in a state that its surface tension is zero.

**CONSTITUTION:** In a rinsing process in the developing operation of a resist pattern, a rinsing liquid 5 which is collected between adjacent resist patterns 2a, 2b when the rinsing liquid 5 is dried is set to a state that its surface is hollow. Then, since the face of the liquid is hollow, a pressure generated at the inside is a negative pressure, and an attractive force acts between the resist patterns 2a, 2b corresponding to wall surfaces. Then, the rinsing liquid is evaporated in the critical state of the rinsing liquid, the surface tension is eliminated and the attractive force between the resist patterns 2a, 2b is eliminated. Thereby, it is possible to effectively prevent the resist patterns from falling when the resist patterns or high-aspect resist patterns are formed, and it is possible to manufacture a product whose yield is high.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.12.1992

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

1978588

[Date of registration]

17.10.1995

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-315241

(43)公開日 平成5年(1993)11月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 L 21/027				
G 0 3 F 7/30		7124-2H		
H 0 1 L 21/304	3 6 1 Z	8728-4M		
		7352-4M		
			H 0 1 L 21/ 30	3 6 1 L

審査請求 有 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-146874

(22)出願日 平成4年(1992)5月13日

(71)出願人 000132770

株式会社ソルテック

東京都文京区湯島3丁目31番1号

(72)発明者 田中 稔彦

東京都文京区湯島3丁目31番1号 株式会  
社ソルテック内

(72)発明者 東川 麻

東京都文京区湯島3丁目31番1号 株式会  
社ソルテック内

(72)発明者 森上 光章

東京都文京区湯島3丁目31番1号 株式会  
社ソルテック内

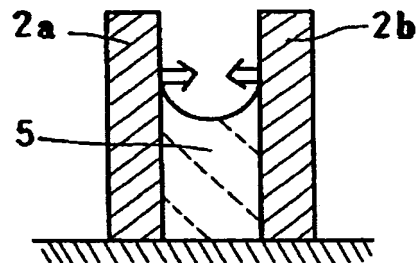
(74)代理人 弁理士 吉原 省三 (外1名)

(54)【発明の名称】 レジストパターン形成方法

(57)【要約】

【目的】 微細なレジストパターンやアスペクト比の高いレジストパターンを形成する場合に、パターン倒れの発生を有効に防止せんとするものである。

【構成】 レジストパターン2a、2b現像時のリンス工程で、リンス液5を臨界状態にして乾燥させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レジストパターン現像時のリンス工程で、リンス液又は該リンス液の置換液を臨界状態にして乾燥させることを特徴とするレジストパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、ULSI、半導体素子、表面弾性波素子、量子効果素子、超伝導素子、マイクロマシンパーツ（マイクロギヤ等）、電子回路部品、光電子素子等の製造におけるレジストパターン形成方法に関し、特に微細なパターン又はアスペクト比の高いパターン形成時におけるパターン倒れを有効に防止せんとするものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ULSIの高集積化の要求と共に、極限的な微細レジストパターンの形成が求められており、現在最小寸法0.2~0.3 $\mu\text{m}$ のレジストパターン形成が盛んに検討され、先端的な研究では0.1 $\mu\text{m}$ を対象にしているものもある。一方で膜厚が厚く、且つ微細なパターンの形成方法についても研究が行なわれており、例えば、マイクロマシン作製のため、膜厚の厚いレジスト（例えば100 $\mu\text{m}$ ）を用いてアスペクト比の極めて高いレジストパターンを形成する技術開発も進められている。

【0003】 更にレジストパターンの露光方法としては、g線、i線等の紫外光、KrF、ArF等のエキシマレーザ光、電子線、荷電粒子、X線等種々の線源が用いられているが、その現像には液体現像液を用いたウェット現像方法が主に用いられている。このウェット現像は、工程の簡便さというメリットと共に、リンス液による洗浄を伴うためクリーンな処理になることから、今後その改良・発展が予想される。

【0004】 図2はレジストパターン現像時にウェット現像法を実施する従来のレジストパターン形成工程の一例を示している。即ち同図(a)に示される様に、基板1上にレジスト2を塗布し、次に同図(b)に示される様に、所望のパターンの形成されたマスク3を近接させて該パターンの露光を行なう。或いはレンズ（図示なし）を介して該パターンの露光を行なう。この露光々としては、紫外光、遠紫外光、X線、電子線、荷電粒子線等が用いられる。更に同図(c)に示される様に該レジスト2を現像液4に浸し、感光領域と非感光領域におけるレジスト2の現像液4に対する溶解速度差を利用してレジストパターン2aを形成する。そして同図(d)に示される様にリンス液5により現像液及び該現像液に溶解したレジストを洗い流す。最後に同図(e)に示される様に、リンス液を乾燥させてレジストパターン2aを完成する。普通この乾燥は、基板1を高速で回転して行なうスピン乾燥により行なわれる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 以上の方法でレジストパターンを形成した場合、微細なパターン（例えばパターン幅が0.2 $\mu\text{m}$ 以下のパターン）や、アスペクト比（レジスト高さ／レジストパターン幅）の高いパターンでは、図3(a)に示される様に、近接したパターン20a、20b、20cの上部が寄り集まったり、同図(b)(c)に示される様に、近接したパターン21a、22aが他のパターン21b、22bにもたれ掛かる様にして倒れる等、パターン倒れの発生頻度が高くなる。

【0006】 従って素子を高密度に集積し、或いはコンパクトな製品を作るために、微細なパターンを微細な間隔で配置する場合、パターン倒れによって所望のレジストパターンが形成できなくなり、製品の歩留り低下、信頼性低下に直結することになる。

【0007】 本発明は従来技術の以上の様な問題に鑑み創案されたもので、レジストパターン形成時、特に密集した微細なレジストパターン、或いは高アスペクトなレジストパターンの形成時に、パターン倒れを有効に防止し、それによって歩留りの高い製品を得られるようにしようとするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の開発経緯につき、以下詳述する。

【0009】 レジストのパターン倒れが現像液の滴下からリンス液の乾燥までの工程のうちに生ずることは明らかであるが、どの工程で生ずるかは明らかになっていなかった。そこで本発明者等が追究したところ、リンス液が乾燥する時にレジストパターン倒れが発生することがわかった。更に検討を重ねた結果、以下のことが明らかとなった。

【0010】 即ち、現像処理前のレジスト（一般的にはノボラック樹脂、スチレン樹脂、フェノール樹脂等をベースにしている）はリンス液（一般に水）に対し疎水性を有しているが、一旦現像液（一般的にアルカリ水溶液）に触れると、その表面は親水性に変わる。このことにより、リンス液が乾燥する時隣接するレジストパターン間に溜るリンス液5は、図1に示される様に、その表面が窪んだ状態になる。この状態におけるリンス液5内部に発生する圧力Pは次式数1で表わされる。

## 【0011】

【数1】  $P = \sigma (1/R_1 + 1/R_2)$

【0012】 液面が窪んでいることから、内部に発生する圧力は負圧であり、壁面に相当するレジストパターン2a、2b間には引力が働く。尚、 $\sigma$ は液体の表面張力で、 $R_1$ 、 $R_2$ は接触面の一点における主曲率半径（液面上の一点から立てた法線を含む平面で液面を切った時、その切り口の曲率半径は一般にこの平面を回転するに従って変わるが、その両極値が主曲率半径 $R_1$ と $R_2$ である）である。

【0013】 0.2 $\mu\text{m}$ ラインアンドスペースパターン（0.

2 $\mu$ mのラインとスペースが交互に並んでいるパターン)における吸引力を計算すると、23℃における水の表面張力 $\sigma$ は、72.28dyn/cm、又その接触角について測定したところ0であることが明らかとなったため、 $R_1=0.2\times 10^{-4}/2\text{cm}$ 、 $R_2=\infty$ ということになり、約 $7\times 10^6\text{dyn/cm}^2$ (約7kgw/cm<sup>2</sup>)の負圧力を生ずる。この負圧が、寄り添うようにしてパターン倒れを生ずる原因であることがわかった。パターン間隔が狭い場合、液体面は表面張力によって一様な曲率の弧を描く。パターン間隔を1、接触角を $\theta$ とすると、次式数2の様になる。

【0014】

【数2】 $R_1=1/(2\cdot\cos\theta)$

【0015】従って負圧Pは、次式数3に示されるものとなり、パターンが微細になればなる程、パターン間隔1に反比例して引力が増す。

【0016】

【数3】 $P\propto 1/1$

【0017】パターンが微細になる程、パターン倒れが増え、又膜厚の薄い(アスペクト比の小さな)パターンまでもパターン倒れが生ずる。

【0018】そこで本発明の基本的な考え方としては、表面張力 $\sigma$ が作用しないようにすることで、この負圧Pの発生を抑え、パターン倒れを防止せんとするものである。そのための具体的構成としては、リンス液(又は該リンス液の置換液)を臨界状態にし、表面張力を0にした状態で乾燥させることにより、乾燥時の引力をなくし、パターン倒れを防止するというものである。

【0019】一般に臨界点と呼ばれるある温度・圧力のもとでは、液体とも気体ともつかない状態(臨界状態)が存在する。この状態のもとでは液相も気相もなく、従って界面がなく、表面張力もない。この様な状態を利用して乾燥を行なう方法に臨界点乾燥法がある。即ち、液体で満たされている試料を気相を通らずに(液体と気体の共存状態を通らずに)臨界状態にもっていき、次に液相を通らずに(同じく気体と液体の共存状態を通らずに)気相にもっていくことで、表面張力の影響を受けずに乾燥するというものである。本発明の構成は、リンス液の乾燥時にこの臨界点乾燥法を用いるものである。

【0020】

【作用】前述の様に本発明法によれば、リンス液乾燥時に表面張力が作用しないので、パターン間に引力が発生せず、微細なレジストパターンのパターン倒れを防止することが可能となる。

【0021】

【実施例】以下本発明法の具体的実施例につき詳述する。

【0022】まず基板上にレジストを塗布し、熱処理(ベーク)を行なった。このレジストとしてはPMMAを用い、熱処理温度を170℃、熱処理時間を20分とした。

【0023】次にX線を用いて所望のパターンを露光する。但し光源はX線に限らず、電子ビームやイオンビームあるいは遠紫外光を用いても良い。

【0024】そしてメチルイソブチルケトン(MIBK)を1、イソプロピルアルコール(IPA)を3の割合で混合した現像液を用い現像する。この現像時間は3分とする。

【0025】更に基板全体をイソプロピルアルコールにつけてリンスする。

10 【0026】その後-35℃程度に冷却し、内部にドライアイスを満たしておいた圧力容器内に、水たまり状にイソプロピルアルコールが盛られた基板(即ち、リンス液中にレジストパターン全体が浸っていてレジストパターンに表面張力が作用していない状態の基板)を入れる。

【0027】続いて急速加熱し、20℃、70Kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力にすると、イソプロピルアルコールは液状のCO<sub>2</sub>に置換される。

20 【0028】その状態から更に40℃にし、臨界点にもってゆき、CO<sub>2</sub>をガス状にしながら徐々にそのガスをリークさせ、乾燥を終了する。

【0029】以上の様にして形成された膜厚1 $\mu$ mの0.1 $\mu$ mラインアンドスペースパターンのレジストパターンをSEMで観察したところ、リンス液の乾燥をスピン乾燥で行なっていた従来法により形成されたレジストパターンはパターン倒れを起こしていたが、臨界点乾燥法で行なった本実施例法ではこの様なパターン倒れの発生がなかった。

30 【0030】尚、前述の様にリンス液中にレジストパターン全体が浸っている場合は、表面張力が作用せず、図1に示される様にレジスト面が一部顔を出した際に該表面張力が作用する。従ってリンス処理中臨界点乾燥処理を実施する直前までは、レジストパターン全体を覆うようにその上にリンス液を満たした状態に保持して該リンス処理を行なう。

【0031】

40 【発明の効果】以上詳述した本発明のレジストパターン形成方法によれば、リンス液の乾燥を該リンス液の臨界状態で実施しているため、表面張力が作用しなくなり、レジストパターン間に引力が発生することがなくなる。従って微細なレジストパターンや高アスペクトなレジストパターンを形成する時に頻発していたパターン倒れを有効に防止できるようになり、その結果歩留りの高い製品を製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】リンス工程におけるレジストとリンス液の通常の状態を示す説明図である。

【図2】従来のレジストパターン形成工程を示す説明図である。

50 【図3】代表的なレジストパターン倒れの状態を示す説明図である。

## 【符号の説明】

1 基板  
2 レジスト

2a、2b、20a、20b、20c、21a、21b、22a、22b

レ

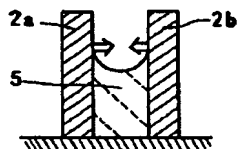
## ジストパターン

3 マスク

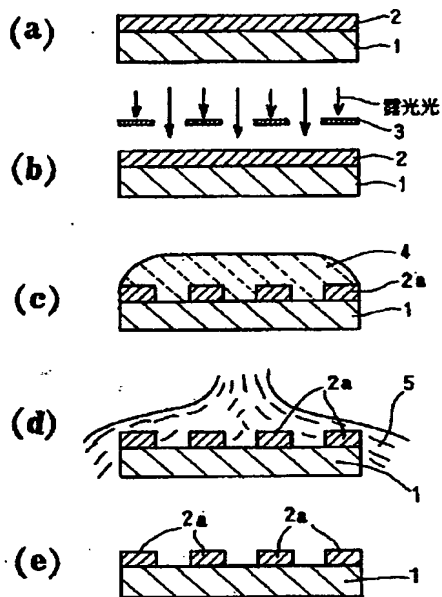
4 現像液

5 リンス液

【図 1】



【図 2】



【図 3】

